

## 鐵及び錫の酸素に對する親和力比較

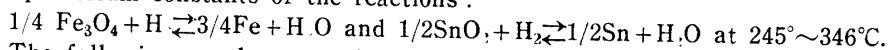
著者	佐野 幸吉, 岡嶋 和久, 宮川 哲夫
雑誌名	東北大學選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	8
号	1
ページ	53-57
発行年	1952-09-10
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32114">http://hdl.handle.net/10097/32114</a>

# 鐵及び錫の酸素に對する親和力比較

佐野 幸吉\* 岡嶋 和久\*\* 宮川 哲夫\*\*

Comparison of Affinity of Oxygen to Iron with that to Tin. Ey Kokichi SANO, Kazuhisa OKAJIMA and Tetsuo MIYAGAWA.

Affinity of oxygen to iron was compared with that to tin by means of the measurement of the equilibrium constants of the reactions:



The following results were obtained:

$$(1) \quad 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 3/4\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}, \log K_p = -1,617.8/T + 1.447$$

$$1/2\text{SnO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 1/2\text{Sn} + \text{H}_2\text{O}, \log K_p = -2,300.0/T + 2.671$$

(2) Below  $279^\circ\text{C}$ , oxygen combined more strongly with tin than with iron. On the other hand, above this temperature, the affinity of oxygen to iron was greater than that to tin.

(Received Jun. 6, 1952)

## 1. 緒 言

鐵板に錫を被せたブリキ板は、一旦錆び始めると、急速に激しく錆びてくる。これは鐵は電氣化學的に錫よりも貴であるため、そのイオン化が促進される結果にもとづくものであることとして、よく知られている所である。

然らば鐵と錫の酸素に對する親和力、酸化に對する關係はどうなつて居るであらうか。

鐵の酸化還元平衡に關する研究は、從來、多數の實驗が行はれてきたが、水蒸氣による酸化平衡については、著者の一人<sup>1)</sup>が既に報告した値がある。これによると、

$$1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 3/4\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \quad \log K_p = -1,707.5/T + 1.590 \dots\dots\dots(1)$$

他方、錫に關しては、石川先生の報告<sup>2)</sup>がある。

$$1/2\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2 \rightleftharpoons 1/2\text{Sn}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O} \quad \log K_p = -2,295.8/T + 2.68297 \dots\dots\dots(2)$$

(1), (2)兩式を外挿して平衡恒數の等しくなる點を求めると、 $265^\circ\text{C}$ を得る。即ち  $265^\circ\text{C}$  以上では鐵の方が錫より酸化され易いが、 $265^\circ\text{C}$  以下ではこの關係は逆になり、錫の方が酸素に對して大なる親和力を有することになることが判る。然し、かゝる判定の基礎とした兩式は、何れもかなり高温に於ける測定（鐵は  $430^\circ \sim 550^\circ\text{C}$ 、錫は  $620^\circ \sim 800^\circ\text{C}$ ）であつて、これより外挿して得た値は、必ずしも正確とは言ひ得ない。筆者等は、この平衡恒數が等しくなる溫度の出来るだけ近くで鐵及び錫の水蒸氣による酸化平衡を測定し、 $\log K_p$  と  $1/T$  の間の關係を求め、上述の  $265^\circ\text{C}$  について、その正否を確めんとするものである。

## 2. 實 驗 方 法

A) 測定裝置 反應氣體の熱分離効果を除くため、循環ポンプを使用する方法に依つた。第1圖は實驗裝置を圖解的に示したものである。錫の場合には、反應速度を促進するために、縦型の爐を使用し、反應瓦斯によつて液體錫を攪拌する方法をも採用した。第2圖はこの様子を示したものである。

第1圖に於いて、F はニクロム線電氣抵抗爐で、中央部約  $5\text{cm}$  は  $\pm 0^\circ$ 、約  $10\text{cm}$  は  $\pm 2^\circ\text{C}$  の恒溫度を有する。A は  $3\text{cm} \times 10\text{cm}$  の石英反應管、B は磁製ボート、J はアルメルクロメル熱電對で、圖示の如く、爐内、試料ボートの直下に挿入し、指示式パイロメーターにより溫度を読んだ。M はマノメーターである。W は水溜、D はチューブ瓶、S は水銀循環ポンプ、I は蒸溜水を入れた容器で水溜 W の補給用に用ひる。

\* 名古屋大學工學部金屬工學科 東北大學選鑛製鍊研究所兼職

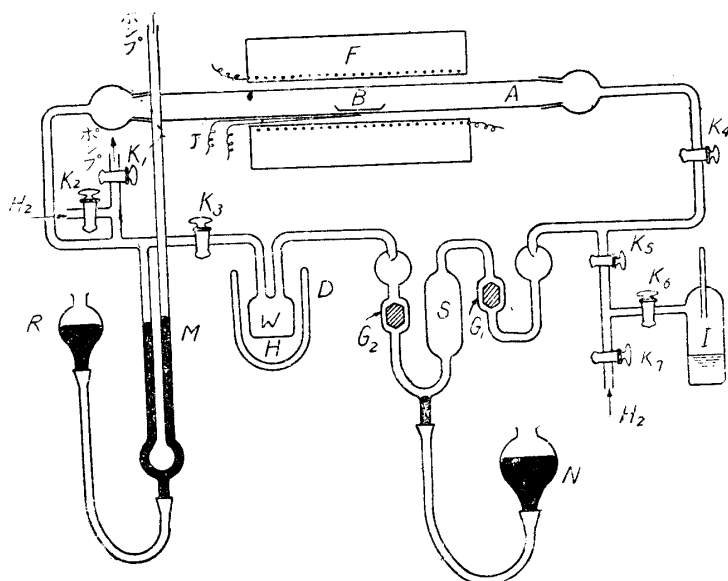
\*\* 名古屋大學工學部金屬工學科

1) 佐野幸吉: 金屬の研究, 13 (1936), 382.

2) 石川總雄, 安藤重樹: Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Research, 34 (1939), 873.

## B) 實驗材料

水蒸氣：蒸溜水をIに入れ、水溜Wを液體空氣で冷却して、裝置全體を眞空に引き、Iの水を眞空蒸溜してWに入れ、チューバー瓶D中Hに、細碎した氷を入れて0°Cに保ち、その蒸氣壓4.6mmHgなる一定分壓の水蒸氣を利用した。



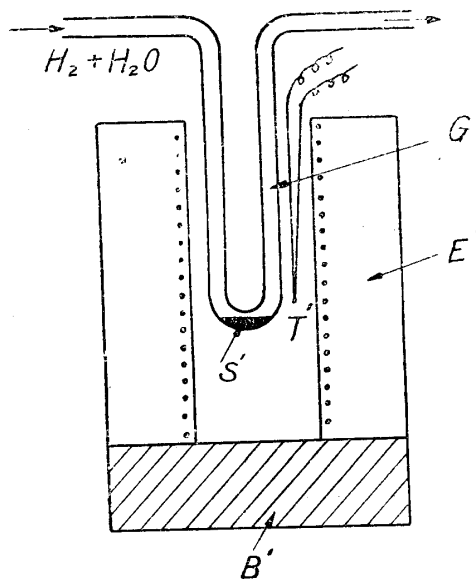
第1圖 實驗裝置 (宮川)

水素：粒狀電解亜鉛に稀硫酸(1:6)を作用させ發生する水素を、苛性カリ50%溶液で1回、過マンガン酸カリ中性飽和溶液で2回洗滌し、鹽化カルシウムU字管を通した後約300°Cに加熱した白金石綿にて混入するおそれのある酸素を水にして除き、更に鹽化カルシウム管2回、五酸化磷管1回通過せしめて得た乾燥純水素を使用した。

鐵：表面積を大にし、反應性を増し、反應速度を大にするため、低溫度(300°~400°C)で水素氣流中で還元した還元鐵石綿を用いた。

錫：市販保證純品を使用した。

C) 測定方法 試料は何れも豫め還元し、鐵の場合は約1g、錫の場合は約10gを磁製ボートに入れ、反應管内所定の位置に挿入し、全裝置を眞空に引いた後、水素を導き入れ、K<sub>3</sub>を閉ちて40°C以下で約2時間、水素を通じて還元を充分ならしめた後、所定溫度に一定せしめ、コックK<sub>2</sub>、K<sub>5</sub>を閉ち、K<sub>3</sub>、K<sub>1</sub>を開いてマンオメーターMを見ながら大體豫想される平衡値に近い壓力まで眞空ポンプで引き、K<sub>1</sub>を閉ち、循環ポンプにより、絶へず氣體を循環せしめ、10分毎にMの壓力を讀んだ。壓力は大體1.5時間後に一定したが念のため2時間後の壓力を平衡値とした。Mにより得られる壓力は水素、水蒸氣の分壓の和であるが水蒸氣の分壓は6°Cに於ける飽和



第2圖 電氣爐 (岡嶋)

水蒸氣壓4.6mmHgに一定されて居るから、測定壓から之を差引いて水素の壓力を知ることが出来る。第2圖の縦型の反應管を使用する場合もほゞ同様に測定した。

## 3. 測定結果

A)  $\frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \frac{3}{4}\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$  測定結果は第1表に示した。平衡恒數  $K_p$  と溫度  $T$  との關係を求めれば

$$\log K_p = -1,627.6/T + 1.464 \dots \dots \dots (3)$$

を得る。

B)  $\frac{1}{2}\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$  第1圖の裝置による測定結果は第2表Aに示した。第2表Bは第2圖の縦型の反應管を使用して錫を攪拌した場合に得られたものである。

C) 平衡恒數の等しくなる溫度 以上の測定結果から  $\log K_p$  と  $1/T$  を兩軸にとつて圖示すれば第3圖の如くなる。圖によつて判る如く錫の場合縦型反應管による353°~406°Cの値は直線關

第1表  $1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H} = 3/4\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$  反應の平衡恒數と温度の關係

温度 (°C)	全 壓 (mmHg)	水蒸氣分壓 (mmHg)	水素分壓 (mmHg)	$K_p$	$\log K_p$
346	73.4	4.6	68.8	0.0666	-1.176
336	81.0	"	76.4	0.0601	-1.221
326	83.7	"	79.1	0.0579	-1.237
316	95.0	"	90.4	0.0507	-1.295
306	110.1	"	105.5	0.0436	-1.360
296	116.4	"	111.8	0.0410	-1.388
286	130.4	"	125.8	0.0365	-1.438
275	154.0	"	149.4	0.0307	-1.513
265	164.8	"	160.2	0.0286	-1.544
255	193.0	"	188.4	0.0243	-1.614
245	231.3	"	226.7	0.0204	-1.695

第2表A 水平爐による  $1/2\text{SnO}(\text{s}) + \text{H}_2 = 1/2\text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$  反應の平衡恒數と温度の關係

温度 (°C)	全 壓 (mmHg)	水蒸氣分壓 (mmHg)	水素分壓 (mmHg)	$K_p$	$\log K_p$
316	94.0	4.6	89.4	0.0535	-1.272
306	105.0	"	100.4	0.0456	-1.341
296	118.3	"	113.7	0.0403	-1.395
286	138.3	"	133.7	0.0344	-1.463
275	159.9	"	155.3	0.0295	-1.530
265	182.8	"	178.2	0.0258	-1.588
255	212.9	"	208.3	0.0220	-1.657
245	257.0	"	252.4	0.0182	-1.741

第2表B 堅形爐による  $1/2\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2 = 1/2\text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$  反應の平衡恒數と温度の關係

温度 (°C)	全 壓 (mmHg)	水蒸氣分壓 (mmHg)	水素分壓 (mmHg)	$K_p$	$\log K_p$
236	171.9	4.6	167.3	0.0275	-1.561
236	169.2	"	164.6	0.0279	-1.554
246	153.3	"	148.7	0.0309	-1.510
256	145.7	"	141.1	0.0326	-1.486
268	127.8	"	123.2	0.0373	-1.428
269	128.0	"	123.4	0.0373	-1.428
284	188.2	"	183.6	0.0251	-1.601
285	175.0	"	170.4	0.0270	-1.569
294	171.9	"	167.3	0.0275	-1.561
305	135.9	"	131.3	0.0349	-1.457
311	113.9	"	109.3	0.0421	-1.376
323	94.8	"	90.2	0.0510	-1.292
332	78.8	"	74.2	0.0620	-1.208
334	74.4	"	69.8	0.0659	-1.181
343	58.8	"	54.2	0.0839	-1.0762
353	192.8	17.8	175.0	1.017	-0.993
366	160.0	"	142.2	1.252	-0.924
388	130.5	18.1	112.4	1.610	-0.793
393	124.2	18.7	105.5	1.773	-0.751
403	112.7	"	94	1.989	-0.701

係を示し、石川先生の測定値の殆ど延長線上にあるが、 $340^\circ\text{C}$ 以下に於いては、理由は不明であるが、大分下方即ち安定方向にずれて来る。その傾向は程度の差はあるが、測定者を異にする第1及び第2圖の兩測定値のいづれについても見る事が出来る。又 $236^\circ\sim 269^\circ\text{C}$ に於ては不安定形に相當すると考へられる値が得られた。この場合には、それが $\text{SnO}$ の生成によるものであることは試料の定性分析によつて大體明らかである。これ等の上下兩方向に於けるずれの値を除外して、直線式を求めれば次の關係式を得る。

$$\log K_p = -\frac{2,300.0}{T} + 2.671 \dots\dots\dots (4)$$

(3), (4) 式から平衡恒數が等しくなる温度を求めると $279^\circ\text{C}$ となる。

#### 4. 反應熱、遊離エネルギーの計算

## A) 鐵

1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$  の反應熱及び遊離エネルギー反應に關係する物質の分子熱<sup>3)</sup>は

$$\left. \begin{array}{l} \text{Fe}_3\text{O}_4 : C_p = 19.4 + 0.0506T \\ \text{Fe} : C_p = 3.90 + 0.0068T \\ \text{H}_2 : C_p = 6.70 + 0.0007T \\ \text{H}_2\text{O} : C_p = 7.20 + 0.0027T \end{array} \right\} \dots\dots(5)$$

この反應の分子熱の變化  $\Delta C_p$  を求めると

$$\Delta C_p = -5.70 - 0.0222T$$

故に反應熱は

$$\Delta H = \Delta H_0 - 5.70T - 0.0111T^2$$

従つて遊離エネルギーは

$$\Delta F^\circ = \Delta H_0 + 5.70T \ln T + 0.0111T^2 + IT$$

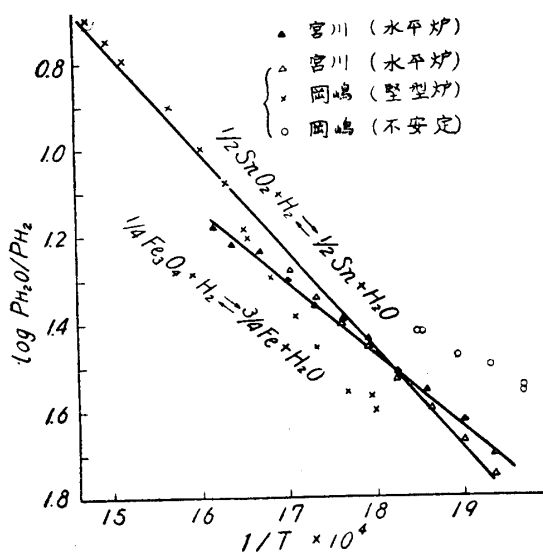
第1表の  $K_p$ ,  $T$  から  $\Sigma$  法により  $\Delta H_0$ ,  $I$  を求めれば

$$\Delta H_0 = 36.473, \quad I = -81.07$$

となる. 故に

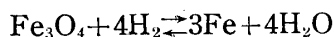
$$\Delta H = 36,473 - 5.70T - 0.0111T^2 \dots\dots(6)$$

$$\Delta F^\circ = 36,473 + 5.70T \ln T + 0.0111T^2 - 81.07T \dots\dots(7)$$



第3圖  $\log p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$  と  $1/T$  の關係

(5), (6) 式より  $25^\circ\text{C}$  に於ける反應熱及び遊離エネルギーを計算すると



$$\Delta H_{298} = 33,788\text{cal}, \quad \Delta F_{298}^\circ = 22,976\text{cal} \dots\dots(8)$$

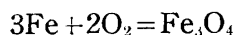
2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成熱, 遊離エネルギー

水蒸氣の生成熱及び遊離エネルギーは, Lewis, Randall<sup>4)</sup> によれば  $25^\circ\text{C}$  に於て



$$\Delta H_{298} = -57,817\text{cal}, \quad \Delta F_{298}^\circ = -54,507\text{cal} \dots\dots(9)$$

(9) を4倍し(8)と組合せて



$$\Delta H_{298} = -265,056\text{cal}, \quad \Delta F_{298}^\circ = -241,004\text{cal} \dots\dots(10)$$

この値を著者の一人<sup>1)</sup> が前に發表した  $\Delta H_{298} = -267,474\text{cal}$ , 及び  $\Delta F_{298}^\circ = -242,053\text{cal}$ , と比較すれば大體に於て一致するものと考えられる.

## B) 錫

1)  $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2 = \text{Sn}(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}$  の反應及び遊離エネルギー

反應に關係する物質の分子熱は

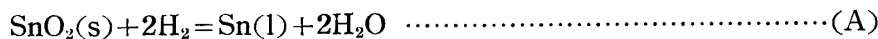
$$\left. \begin{array}{l} \text{SnO}_2(\text{s}) : C_p = 12.11 + 0.00755T \\ \text{Sn}(\text{l}) : C_p = 6.6 \\ \text{H}_2 : C_p = 6.70 + 0.0007T \\ \text{H}_2\text{O} : C_p = 7.20 + 0.0027T \end{array} \right\} \dots\dots(11)$$

(11) 式の分子熱によつて前同様實驗値から次の關係式を得る.

$$\Delta H = 24,341 - 4.51T - 0.00178T^2 \dots\dots(12)$$

$$\Delta F^\circ = 24,341 + 4.51T \ln T + 0.00178T^2 - 59.88T \dots\dots(13)$$

錫の融點  $505^\circ\text{K}$  の値を計算すると



$$\Delta H_{505} = 21,610\text{cal} \quad \Delta F_{505}^\circ = 8,735\text{cal} \dots\dots(14)$$

3) Chipman, J.: Ind. Eng. Chem. 25 (1933), 319.

4) Lewis, G. N. and M. Randall: "Thermodynamics". (1923), 485.

2)  $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2 = \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$  の反應熱及び遊離エネルギー  
505°K では  $\text{Sn}(\text{l})$  と  $\text{Sn}(\text{s})$  は平衡狀態故,  $\Delta F^\circ_{505}$  は變らない.

錫の熔融熱は

$$\text{Sn}(\text{s}) = \text{Sn}(\text{l}) \dots\dots\dots (\text{B})$$

$$\Delta H_{505} = 1,700\text{cal} \dots\dots\dots (15)$$

(A) (B) より

$$\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2 = \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots (\text{C})$$

$$\Delta H_{505} = 19,910\text{cal} \quad \Delta F^\circ_{505} = 8,735\text{cal} \dots\dots\dots (16)$$

錫 (固體) の分子熱は

$$\text{Sn}(\text{s}) : C_p = 5.05 + 0.0048T \dots\dots\dots (17)$$

従つて (C) 式の分子熱の變化は,

$$\Delta C_p = -6.06 + 0.00125T$$

$$\therefore \Delta H = \Delta H_0 - 6.06T \ln T - 0.00125T^2 + IT$$

505°K に於ける  $\Delta H_{505}$ ,  $\Delta F^\circ_{505}$  を代入すれば,

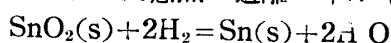
$$\Delta H_0 = 22,652\text{cal} \quad I = -64.65$$

即ち

$$\Delta H = 22,652 - 6.06T + 0.00125T^2 \dots\dots\dots (18)$$

$$\Delta F^\circ = 22,652 + 6.06T \ln T - 0.00125T^2 - 65.26T \dots\dots\dots (19)$$

298°K (25°C) の反應熱, 遊離エネルギーは



$$\Delta H_{298} = 20,957\text{cal} \quad F^\circ_{298} = 13,675\text{cal} \dots\dots\dots (20)$$

3)  $\text{SnO}_2$  の生成熱, 遊離エネルギー

(9), (20)兩式より  $\text{Sn}(\text{s}) + \text{O}_2 = \text{SnO}_2(\text{s})$

$$\Delta H_{298} = -136,591\text{cal} \quad \Delta F^\circ_{298} = -122,689\text{cal}$$

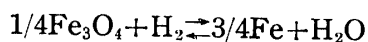
この値に關する從來の報告をみるに, 生成熱として Mixer<sup>5)</sup> 及び Andrews<sup>6)</sup> の  $-137,800\text{cal}$ , Moose, Parr<sup>7)</sup> の  $-138,200\text{cal}$ , Maier<sup>8)</sup> の  $-137,400 \pm 400\text{cal}$  が夫々發表されてゐる. 又石川先生<sup>2)</sup> の著者等と同じ系の平衡恒數の測定より計算された値として  $-139,019\text{cal}$  がある.

遊離エネルギーとしては Millar<sup>9)</sup> の  $-123,540\text{cal}$ , Maier<sup>8)</sup> の  $-123,200 \pm 400\text{cal}$ , 石川先生<sup>2)</sup> の  $-124,087\text{cal}$  を見出すことが出来る.

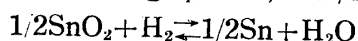
以上これ等の値を著者等の得たものと比較するに, 略一致せるものと云ふことが出来る.

## 5. 結 論

1) 鐵及び錫の水蒸氣による酸化平衡を測定し, 350°~250°C にて平衡恒數  $K_p$  と溫度  $T$  との關係を求めた.



$$\log K_p = -1,627.6/T + 1.464$$



$$\log K_p = -2,300.0/T + 2.671$$

2) 之等の測定値より兩金屬の酸素に對する親和力は, 279°C 以上では鐵が, 279°C 以下では錫が夫々大きくなることが判つた.

5) Mixer, W. G. : Am. J. Sci. [4] 27 (1909), 229.

6) Andrews, T. : Phil. Mag. [3] (1848), 321.

7) Mosse, J. E. and S. W. Parr : J. Am. Chem. Soc. 46 (1924), 2656.

8) Maier, C. G. : J. Am. Chem. Soc. 51 (1929), 194.

9) Millar, R. W. : J. Am. Chem. Soc. 51 (1929), 207.